

⑫ 公開特許公報(A) 平3-122129

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)5月24日
 C 08 J 5/00 C F G 8517-4F
 C 08 G 73/00 N T B 8830-4J
 // C 08 L 77:00
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高分子成形体の製造方法

⑯ 特 願 平1-258658

⑰ 出 願 平1(1989)10月5日

⑱ 発 明 者 野 沢 清 一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑱ 発 明 者 織 田 文 彦 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑱ 発 明 者 志 賀 勇 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

高分子成形体の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 熱液晶性高分子に液晶状態で磁場を印加して高分子成形体を製造する方法において、熱液晶性高分子が主鎖構造中にアミド結合を含有するポリアゾメチンであることを特徴とする高分子成形体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高分子成形体の製造方法に関する。詳しくは、磁場を用いて高分子成形体を製造する方法に関する。

(従来技術とその問題点)

高分子は分子鎖の配向により種々の性能及び機能を発揮する。配向のための技術としては、各種の延伸法が利用されている。また近年、液晶となる高分子が液晶状態での紡糸により高度に配向される事が知られ高性能の繊維が製造されるように

なった。一方、任意の形状を持つものの配向法として磁場を利用する成形法が知られる様になった。しかし、磁気的な性質に乏しい高分子を十分に配向させることには困難な問題があった。

(問題点を解決するための手段)

力学的、あるいは熱的などの特性に優れた高分子成形体を、磁場配向の方法により製造するため、磁場配向性に優れかつ高い弾性率をもつ高分子の組成に付き研究の結果本発明に至った。

即ち、本発明は、

熱液晶性高分子に液晶状態で磁場を印加して高分子成形体を製造する方法において、熱液晶性高分子が主鎖構造中にアミド結合を含有するポリアゾメチンであることを特徴とする高分子成形体の製造方法である。

熱液晶性高分子は加熱溶融時に液晶を形成する高分子であり、各種の高分子が知られている。本発明では主鎖構造中にアミド結合を含有するポリアゾメチンを用いる。

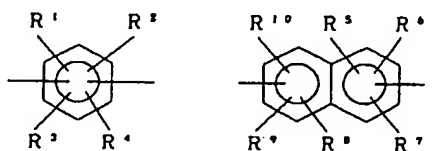
ポリアゾメチン自体は公知であり、例えば、特開昭 59-113033 にも記載されており、通常ジアミンとジアルデヒドを有機溶媒中で混合反応することにより得られる。

本発明に用いられる主鎖構造中にアミド結合を有するポリアゾメチンは、上記のジアミンとジアルデヒドを反応させる際に後記するようなアミド結合を有するジアミンを共存させて共重合させる等の方法で製造される。

アミド結合含有ポリアゾメチンを得るに好ましく用いられるジアルデヒドは、下記一般式 (I)

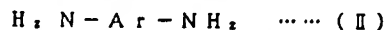


(Ar :

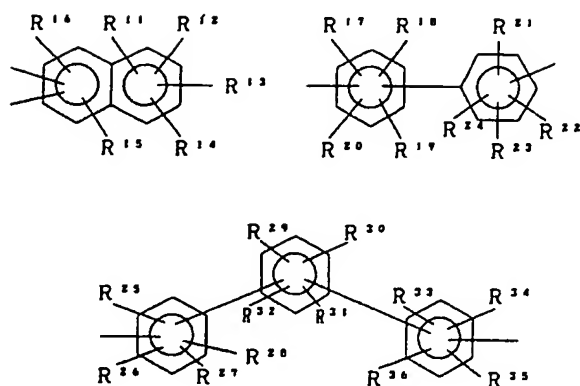
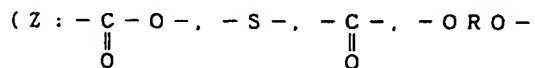
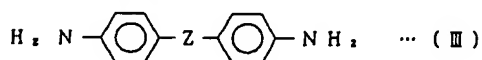


(4-ホルミルフェニル)-1, 4-ベンゼン、ビス(3-ホルミルフェニル)-1, 4-ベンゼン、4-ホルミルフェニル-3-ホルミルフェニル-1, 4-ベンゼン、1, 5-ナフタリンジアルデヒド、4, 4'-ジホルミルジフェニル、4, 3'-ホルミルジフェニル、2-メトキシテレフタルアルデヒド、2-フェニルテレフタルアルデヒド、が挙げられ、このうち好ましいものはテレフタルアルデヒド、2, 6-ナフタリンジアルデヒド、4, 4'-ジホルミルジフェニル、2-メトキシテレフタルアルデヒド、2-フェニルテレフタルアルデヒド、である。

ジアミンとしては下記一般式 (II), (III)



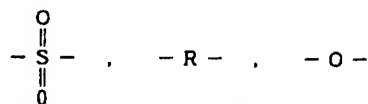
(Ar は前記一般式 (I) と同様である。)



$R^1 \sim R^{34}$: 水素、アルキル、アルコキシ、フェニル、フェノキシまたはハロゲン基)

で示される芳香族ジアルデヒドである。

一般式 (I) で示される芳香族ジアルデヒドの具体例としては、テレフタルアルデヒド、クロロテレフタルアルデヒド、メチルテレフタルアルデヒド、2-ヒドロキシテレフタルアルデヒド、2, 6-ナフタリンジアルデヒド、1, 4-ナフタリンジアルデヒド、イソフタルアルデヒド、ビス



R : 二価の脂肪族炭化水素基であって二重結合、ハロゲンを含んでいてもよい。)

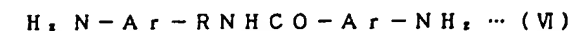
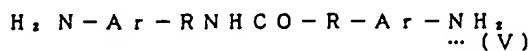
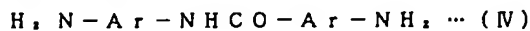
で示されるジアミンが好ましく使用される。

一般式 (II) または (III) で示されるジアミンの具体例としては、1, 4-フェニレンジアミン、メチル-1, 4-フェニレンジアミン、クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ナフタリンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノフェニル)エタン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エチレン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノ

ン、が挙げられ、このうち好ましいものはメチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ナフタレンジアミン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エチレンである。

アミド結合を導入するために好ましく用いられるアミド結合含有ジアミンとしては下記一般式

(IV) ~ (VI)



((IV) ~ (VI) 式中、R、Ar は前記と同義で

ある。)

で示されるジアミンが挙げられる。

一般式 (IV) ~ (VI) で示されるジアミンの具体例としては、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、N-2-(4-アミノフェニル)エチル、2-(4-アミノフェニル)アセトアミド、N-(4-アミノフェニル)メチル、4-アミノベンズアニリド、2-ビス(4-アミノフェニレンエ

チル)アミド、N-(2-アミノナフチル)メチル、4-アミノベンズアニリド、N-(4-アミノフェノキシフェニル)メチル、4-アミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノナフトアニリドが挙げられ、このうち好ましくは、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノナフトアニリドである。

前記のジアルデヒド、ジアミンおよびアミド結合含有ジアミンから共重合ポリアゾメチンを得るには、好ましくは極性溶媒を用いて重合することにより製造することができる。すなわち、ジアミンおよびアミド結合含有ジアミンをN, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン-2、ヘキサメチルフォスフォルアミドまたはその混合物等から選ばれた極性溶媒中に塩化リチウムを含ませて溶解する。これにジアミンおよびアミド結合ジアミンの合計量とほぼ当量のジアルデヒドを加え、室温で数時間ないし数日間反応させて製造される。

アミド結合の導入は、ジアミンの使用量を(ア

ミド結合/アゾメチン結合)が(1~50/91~50)となるような範囲で行なうのが好ましい。

ポリアゾメチンの好ましい重合度は、磁場配向性と成形体の性能の面から決定される。動的粘性率でこれを示すと、磁場を印加する温度での値が10~100000ポイズ好ましくは100~10000ポイズを示す程度のポリアゾメチンが好ましく使用される。

上述のポリアゾメチンは、単独あるいは他の高分子、有機、無機、材料例えば、染料、顔料、フィラーおよび繊維状添加剤との組合せで使用されることも出来る。

本発明は、上述のポリアゾメチンを溶融し、例えば押出あるいは射出成形にて成形体を製造する際、あるいは成形体を成形後再加熱して液晶を形成している状態で、磁場を印加する。

磁場の印加は流動あるいは変形を伴わない状態で実施される事が好ましい。印加される磁場は電磁石等で作ることが出来る。高度の配向を得るためには10000ガウス以上の磁場が好ましい。

この場合には、超伝導磁石の利用が好適である。

また、印加する時間は5~90分程度である。

本発明で製造する成形体としては、例えば繊維、フィルム、板および射出成形品等が代表的に挙げられる。

(実施例)

実施例1

メチルフェニレンジアミン2塩酸塩0.08モル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド0.02モルおよびテレフタルアルデヒド0.1モルを取り、300ccのN-メチルピロリドンに溶解したあと、ピリジン20ccおよびリチウムクロライド4gを加え、室温にて8時間攪拌を続けた。反応物を水中に析出させ、水洗およびメタノールによる洗浄を行った後、乾燥することにより黄色パウダー状のポリマーを得た。このポリマーを240℃で直径2mm、長さ50mmのロッド状に加圧成形した。続いてこの形状をほぼ保ちつつ、このポリマーが液晶を示す温度範囲である280℃に加熱し、1.8Tの磁場を20分印加した。そのあと、磁場中で

冷却を行ない室温に達したとき磁場から取り出し配向した成形体を製造した。成形体の配向度をX線回折により評価した。配向度の評価は常法に従い、フラットカメラを用いて得られるX線回折図のデバイ環に沿った回折強度分布の半価幅を用いて行った。その結果極めて高い配向度(90%)が得られていることが判った。比較のために、4,4'-ジアミノベンズアニリドを使用せず、メチルフェニレンジアミンとテレフタルアルデヒドのみから、前述と同じ方法でポリマーを合成し、同じ方法で成形した成形体の配向度は75%と本発明の前記ポリマーの配向よりかなり劣るものであった。

〔発明の効果〕

本発明方法によれば、高配向した高分子成形体を得ることができる。

出 願 人 高分子基盤技術研究組合
 理事長 伊 藤 昌 壽